

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2003年 2月12日

出願番号
Application Number:

特願2003-033316

[ST.10/C]:

[JP2003-033316]

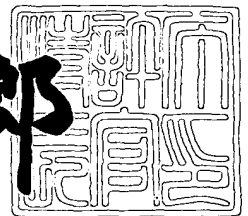
出願人
Applicant(s):

三菱電機株式会社

2003年 2月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3011973

【書類名】 特許願

【整理番号】 541307JP02

【提出日】 平成15年 2月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/3213
H01L 21/3065

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会
社内

【氏名】 熊田 輝彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会
社内

【氏名】 豊島 利之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会
社内

【氏名】 信時 英治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会
社内

【氏名】 石橋 健夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会
社内

【氏名】 小野 良治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会
社内

【氏名】 坂井 淳二郎

【特許出願人】

【識別番号】 000006013

【氏名又は名称】 三菱電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100102439

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮田 金雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100092462

【弁理士】

【氏名又は名称】 高瀬 彌平

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-274300

【出願日】 平成14年 9月20日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011394

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704079

【プルーフの要否】 要

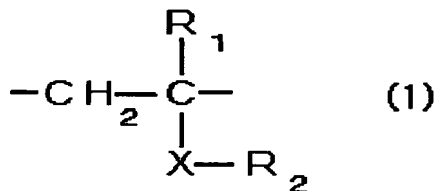
【書類名】 明細書

【発明の名称】 埋込材およびこの埋込材を用いた半導体集積回路の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 絶縁膜のビアホール部にプラズマエッチングにより前記ビアホールより幅が広い凹部を形成する時に、前もって前記ビアホールを埋める埋込材であって、繰返し単位が下記の式（1）で表される重合体からなる埋込材。

【化 1】

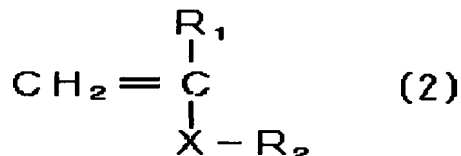


（式中、 R_1 は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはメチル基、 R_2 は水素原子、炭素数 1～3 のアルキル基または水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子のうちの少なくとも一つの原子で置換された炭素数 1～4 のアルキル基、 X は $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 基または $-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$ 基である。）

【請求項 2】 重合体の重量平均分子量が、1,000～200,000であることを特徴とする請求項 1 に記載の埋込材。

【請求項 3】 絶縁膜のビアホール部にプラズマエッチングにより前記ビアホールより幅が広い凹部を形成する時に、前もって前記ビアホールを埋める埋込材であって、下記の式（2）で表される第 1 のモノマーと、前記第 1 のモノマーと共重合反応する不飽和基と形成された共重合体を架橋できる官能基とを有する第 2 のモノマーとの共重合体からなる埋込材。

【化 2】



（式中、 R_1 は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはメチル基、 R_2 は水素原子、炭素数 1～3 のアルキル基または水素原子がフッ素原子、塩素原

子、臭素原子のうちの少なくとも一つの原子で置換された炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、X は $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 基または $-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$ 基である。)

【請求項 4】 共重合体が、第 1 モノマーと共重合体を架橋できる官能基が不飽和基である第 2 のモノマーとの共重合体であることを特徴とする請求項 3 に記載の埋込材。

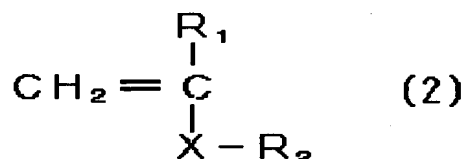
【請求項 5】 共重合体が、第 1 モノマーと共重合体を架橋できる官能基がエポキシ基である第 2 のモノマーとの共重合体であることを特徴とする請求項 3 に記載の埋込材。

【請求項 6】 請求項 4 に記載の共重合体と不飽和基を 2 つ以上含有する不飽和化合物のモノマーとの混合物からなることを特徴とする埋込材。

【請求項 7】 請求項 5 に記載の共重合体とエポキシ基を 2 つ以上含むエポキシ化合物との混合物からなることを特徴とする埋込材。

【請求項 8】 絶縁膜のビアホール部にプラズマエッチングにより前記ビアホールより幅が広い凹部を形成する時に、前もって前記ビアホールを埋める埋込材であって、下記の式 (2) で表される第 1 のモノマーと、ヒドロキシル基、カルボキシル基、無水ジカルボン酸基のうちのいずれかの官能基を有する不飽和化合物の第 2 のモノマーとの共重合体に、メトキシメチル基を 2 つ以上含むメラミン化合物、メトキシメチル基を 2 つ以上含む尿素化合物およびエポキシ基を 2 つ以上含むエポキシ化合物のうちのいずれかの化合物を混合した混合物からなることを特徴とする埋込材。

【化 3】



(式中、 R_1 は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはメチル基、 R_2 は水素原子、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基または水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子のうちの少なくとも一つの原子で置換された炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、X は $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 基または $-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$ 基である。)

【請求項 9】 第 1 の導体層が形成された下部絶縁膜の表面にストッパ膜を形成し、このストッパ膜を介して上部絶縁膜を積層する工程と、

前記第 1 の導体層に対向する位置において前記上部絶縁膜の表面から前記ストッパ膜の表面までビアホールを形成する工程と、

前記上部絶縁膜の表面に請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の埋込材を塗布し、前記ビアホールに前記埋込材を充填する工程と、

前記埋込材を固化して得られた埋込体の塗布膜上に、前記ビアホールを含む形の開口部を有するレジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターンをマスクとして前記上部絶縁膜と前記埋込体とを同時にドライエッチングし、前記上部絶縁膜に前記ストッパ膜までには達しない深度の凹部を形成する工程と、

前記レジストパターンと前記埋込体の塗布膜と前記ビアホール中に残存する埋込体とを除去し、ビアホール底部に現れたストッパ膜をエッチングして前記第 1 の導体層を露出させる工程と、

前記凹部と前記ビアホールに第 2 の導体層を形成する工程とからなることを特徴とする半導体集積回路の製造方法。

【請求項 10】 基板に絶縁膜を形成する工程と、

前記絶縁膜にビアホールを形成する工程と、

前記絶縁膜の表面に、請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の埋込材を塗布し、前記ビアホールに前記埋込材を充填する工程と、

前記埋込材を固化して得られた埋込体の塗布膜上に、前記ビアホールを含む形の開口部を有するレジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターンをマスクとして前記絶縁膜と前記埋込体とを同時にドライエッチングし、前記絶縁膜に前記基板までには達しない深度の凹部を形成する工程と、

前記レジストパターンと前記埋込体の塗布膜と前記ビアホール中に残存する埋込体とを除去する工程と、

前記凹部と前記ビアホールに導体層を形成する工程とからなることを特徴とする半導体集積回路の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、デュアルダマシン法により多層配線構造を形成する際にビアホールに充填する埋込材とこの埋込材を用いた半導体集積回路の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、半導体集積回路の配線にはポリシリコンやアルミニウムが多用されてきたが、半導体集積回路の信号伝送の高速化による高性能化、微細化を実現するためにはポリシリコンやアルミニウムに替わる更に低抵抗の材料が必要となっている。

【0003】

そのため、半導体集積回路の導体配線を従来のアルミニウムに替えて、銅で形成することが提案されている。しかしながら、銅は、従来のアルミニウム配線形成で用いられてきたドライエッチングによるパターニングが困難であり、耐食性も良くない。そこで、層間膜の内部と表面とに銅からなる金属配線を形成し、これらの金属配線を銅からなるコンタクトで接続した半導体集積回路を製造する方法としてデュアルダマシン法が開発されている。

【0004】

従来のビアファーストタイプのデュアルダマシン法による半導体集積回路の製造方法では、下部金属配線に対向する位置において、 SiO_2 の上部層間膜の表面からストッパ膜の表面でまビアホールを形成した後、このビアホールに有機膜などの埋込材を充填して上部層間膜にストッパ膜に達しない深度の幅広の凹溝を形成している。

【0005】

そして、有機膜として、ARC (Anti Reflective Coating : 反射防止膜)、具体的には、ポリイミドやノボラックからなるベース樹脂にポリビニルフェノールやポリメチルメタアクリレートを添加したものが用いられている（例えば特許文

献 1 参照。) 。

【 0 0 0 6 】

また、前記ビアホールに充填する埋込材として、フォトレジスト材、メラミン誘導体、グアナミン誘導体、グリコールウリル誘導体、尿素誘導体、スクシニルアミド誘導体などが用いられている（例えば特許文献 2 参照。 ）。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 2 0 3 2 0 7 号公報

【特許文献 2】

特開 2 0 0 0 - 1 9 5 9 5 5 号公報

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

従来のデュアルダマシン法においてビアホールに充填する埋込材は前記のような有機の材料が用いられている。しかし、凹溝形成のために、上部層間膜と埋込材から得られた埋込体とを同時にプラズマエッチングすると、埋込体のエッチングレートが上部層間膜のエッチングレートより低いため、図 3 に示すように、形成された凹溝 3 1 0 において、埋込体 3 0 7 が上部層間膜 3 0 2 より突出した状態になるとの問題があった。

【 0 0 0 9 】

それと、エッチングガスとして C_4F_8 を用いると、プラズマ中で分解されたものや反応生成物からフロロカーボン系のデポジションを発生しやすいので、上記突出した埋込体の側面にデポジションが滞積しやすい。このように、デポジションが滞積すると、これがマスクとなって下方のプラズマエッチングが阻害される。このため、上部層間膜と埋込体との同時エッチングが完了してから、ビアホール内部の埋込体を除去すると、図 4 に示すように、ビアホール 3 0 6 開口の周囲に化学的に安定で分解しにくいデポジション 3 0 8 残存するという問題があった。

このように、ビアホール開口の周囲にデポジションが残存すると、上部金属配線を良好な形状で形成できないので、製造された半導体集積回路に断線などの不

良が発生するとの問題があった。

【 0 0 1 0 】

この発明は、上述のような課題を解決するためになされたもので、第 1 の目的は、デュアルダマシン法において、ビアホールに埋込材を充填し、この埋込材を固化して得られた埋込体と上部層間膜などの絶縁膜とを同時にエッチングする場合においても、埋込体のエッチングレートが上部層間膜のエッチングレート以上であり、形成された凹溝において上部層間膜から突出することのない有機材料の埋込材を得るものである。

また、第 2 の目的は、ビアホール開口の周辺にデポジションが残存せず、デポジションを除去する工程が不要で、導体層である上部金属配線を良好な形状で形成でき、断線などの不良が発生しない半導体集積回路を製造する方法を得るものである。

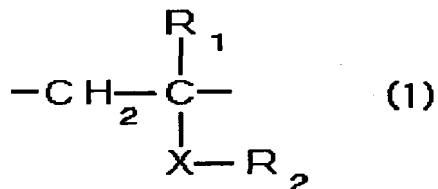
【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

この発明に係わる埋込材は、絶縁膜のビアホール部にプラズマエッチングにより前記ビアホールより幅が広い凹部を形成する時に、前もって前記ビアホールを埋める埋込材であって、繰り返し単位が下記の式（1）で表される重合体からなるものである。

【 0 0 1 2 】

【化 4】



【 0 0 1 3 】

（式中、 R_1 は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはメチル基、 R_2 は水素原子、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基または水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子のうちの少なくとも一つの原子で置換された炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、 X は $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 基または $-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$ 基である。）

【 0 0 1 4 】

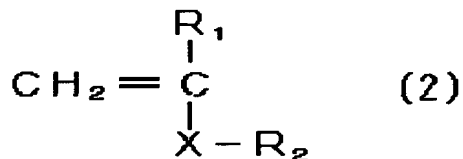
また、この発明に係わる埋込材は、前記重合体の重量平均分子量が 1, 0 0 0 ~ 2 0 0, 0 0 0 のものである。

【 0 0 1 5 】

また、この発明に係わる埋込材は、下記の式 (2) で表される第 1 のモノマーと、前記第 1 のモノマーと共重合する不飽和基と形成された共重合体を架橋できる官能基とを有する第 2 のモノマーとの共重合体からなるものである。

【 0 0 1 6 】

【化 5】



【 0 0 1 7 】

(式中、 R_1 は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはメチル基、 R_2 は水素原子、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基または水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子のうちの少なくとも一つの原子で置換された炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 X は $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 基または $-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$ 基である。)

【 0 0 1 8 】

また、この発明に係わる第 1 の半導体集積回路の製造方法は、第 1 の導体層が形成された下部絶縁膜の表面にストッパ膜を形成し、このストッパ膜を介して上部絶縁膜を積層する工程と、前記第 1 の導体層に対向する位置において前記上部絶縁膜の表面から前記ストッパ膜の表面までビアホールを形成する工程と、前記上部絶縁膜の表面に、前記本発明のいずれかの埋込材を塗布し、前記ビアホールに前記埋込材を充填する工程と、前記埋込材を固化して得られた埋込体の塗布膜上に、前記ビアホールを含む形の開口部を有するレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記上部絶縁膜と前記埋込体とを同時にプラズマエッチングし、前記上部絶縁膜に前記ストッパ膜までには達しない深度の凹部を形成する工程と、前記レジストパターンと前記埋込体の塗布膜と前

記ビアホール中に残存する埋込体とを除去し、ビアホール底部に現れたストッパ膜をエッチングして前記第 1 の導体層を露出させる工程と、前記凹部と前記ビアホールに第 2 の導体層を形成する工程とからなるものである。

【 0 0 1 9 】

また、この発明に係わる第 2 の半導体集積回路の製造方法は、基板に絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜にビアホールを形成する工程と、前記絶縁膜の表面に、前記本発明のいずれかの埋込材を塗布し、前記ビアホールに前記埋込材を充填する工程と、前記埋込材を固化して得られた埋込体の塗布膜上に、前記ビアホールを含む形の開口部を有するレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンをマスクとして前記絶縁膜と前記埋込体とを同時にプラズマエッチングし、前記絶縁膜に前記基板までには達しない深度の凹部を形成する工程と、前記レジストパターンと前記埋込体の塗布膜と前記ビアホール中に残存する埋込体とを除去する工程と、前記凹部と前記ビアホールに導体層を形成する工程とからなるものである。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

実施の形態 1.

図 1 は、この発明の実施の形態 1 における、埋込材を用いたビアファーストタイプのデュアルダマシン法による半導体集積回路の製造工程を説明する断面模式図である。

図 1 において、半導体基板 1 0 0 に下部絶縁膜 1 0 4 を形成し、この下部絶縁膜 1 0 4 に第 1 の導体層である銅の下部金属配線 1 0 5 を埋込む。下部絶縁膜 1 0 4 と下部金属配線 1 0 5 との表面にエッチングストッパ膜 1 0 3 を介して上部絶縁膜 1 0 2 を積層する (a)。

本実施の形態では下部絶縁膜 1 0 4 と上部絶縁膜 1 0 2 とには SiOC が用いられるが、 SiO_2 、 SiOF などのシリコン酸化物系絶縁材料、あるいは、 SiLK (Dow-Chemical 社製) などの有機系のスピノンガラス型絶縁材料を用いることも可能である。また、エッチングストッパ膜 1 0 3 は、 SiN 、 SiON などのシリコン系窒化膜が用いられる。

【 0 0 2 1 】

次に、上部絶縁膜 1 0 2 上の下部金属配線 1 0 5 に対向する位置に、市販の感光性フォトリソレジストを用いて、通常の写真製版処理によりレジストホールパターン 1 0 1 を形成する (b)。ここでのレジストパターン 1 0 1 の形成は、特に限定されるものではなく、必要とされるレジスト寸法に応じてレジスト材料・写真製版プロセスが選定される。例えば、ノボラック・ナフトキノン系の i 線レジスト材料、あるいは Kr F エキシマ、Ar F エキシマ、F₂ エキシマなどの波長に感光する化学増幅型レジスト材料を用いることができる。さらには EB (電子線) レジスト材料、X 線レジスト材料も用いることができる。

【 0 0 2 2 】

次に、ドライエッチングにより上部絶縁膜 1 0 2 をエッチングして上部絶縁膜 1 0 2 にビアホール 1 0 6 を形成し (c)、さらにレジストパターン 1 0 1 を剝離除去する (d)。ドライエッチングは、CHF₃、C₄F₈ などのフッ素系ガスを主成分とするガスを用いて行うが、これら以外のエッチングガスとして、HF₃/CF₄/O₂/Ar の混合ガスも用いることができる。

そして、レジストパターン 1 0 1 の除去は、O₂ アッシングと有機アミンの洗浄により行う。

【 0 0 2 3 】

次に、ビアホール 1 0 6 に埋込材 1 1 7 を充填する。具体的には、ビアホール 1 0 6 が形成された絶縁膜を有する半導体基板 1 0 0 上に、繰り返し単位が下記の式 (1) で表される重合体を有機溶媒に溶かした溶液を滴下し、スピコートすることにより、ビアホール 1 0 6 内部を埋込材 1 1 7 で穴埋めして平坦化する (e)。

前記重合体の繰り返し単位の繰り返し数 (n) は 5 ~ 1, 0 0 0 が好ましい。n が 5 未満であると成膜性が低下し、n が 1, 0 0 0 より大きいと前記重合体の溶液の粘度が高くなり絶縁膜 1 0 2 上に残る埋込体膜の厚さが大きくなり、研磨除去、あるいはエッチングバックなどの余分な工程が必要となる。

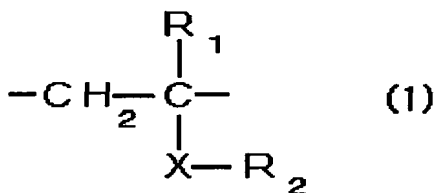
前記重合体の重量平均分子量は 1, 0 0 0 から 2 0 0, 0 0 0 が好ましい。重量平均分子量が 1, 0 0 0 未満であるとベーク後に形成される埋込体にクラック

が発生する。また、重量平均分子量が 2 0 0, 0 0 0 より大きいと溶媒に対する溶解度が低下し、必要な濃度の溶液が得られない。

前記重合体を有機溶媒に溶かした溶液の濃度は、例えば 3 ～ 2 0 重量%が好ましい。溶液濃度が 3 重量%未満であると、ビアホールに埋込材が均一に充填されない。また、溶液濃度が 2 0 重量%より大きくなると、溶液の粘度が高くなり、絶縁膜 1 0 2 上に残る埋込体膜の厚さが大きくなり、研磨除去などの余分な工程が必要となる。

【 0 0 2 4 】

【化 6】



【 0 0 2 5 】

(式中、 R_1 は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはメチル基、 R_2 は水素原子、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基または水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子のうちの少なくとも一つの原子で置換された炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、 X は $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 基または $-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$ 基である。)

【 0 0 2 6 】

次に、塗布された埋込材 1 1 7 を、例えば、8 0 ～ 1 0 0 ℃で 9 0 ～ 1 8 0 秒のプリバークと 1 8 0 ～ 2 3 0 ℃で 5 0 ～ 9 0 秒のバークとを行い固化して、埋込体 1 0 7 を形成する。そして、この平坦化された上部絶縁膜 1 0 2 上にある埋込体 1 0 7 の膜上に、例えば A r F リソグラフィ用反射防止膜 1 0 8 (クラリアントジャパン社製) を、スピコート法により塗布してバークし、成膜する (f) 。反射防止膜 1 0 8 の材料は、上記材料に限定されるものではなく、市販されている反射防止膜用材料を用いることができる。

次に、反射防止膜 1 0 8 上に、感光性レジスト、例えば A r F -エキシマレジスト (東京応化社製) をスピコートし、常法の写真製版プロセスにより、プラズマエッチングのマスクとなるレジスト配線パターン 1 0 9 を形成する (g) 。

ここで用いられる感光性レジストは、上記材料に限定されることはなく、各種のレジスト材料が選択可能であり、形成したいパターン寸法に応じて、 g 線、 i 線、 KrF -エキシマ、 F_2 -エキシマ、 EB （電子線）、 X 線、 $E-UV$ (Extreme-UV) 用などのレジスト材料が適用可能である。

【0027】

次に、形成したレジスト配線パターン109をエッチングマスクとして、プラズマエッチングし、上部絶縁膜102の上層部に凹溝110を形成する(h)。
プラズマエッチングは、通常の $SiOC$ 膜をエッチングする場合に用いられるエッチング装置が用いられ、エッチング条件としては、例えば、エッチングガスに CF_4 などのフッ素系ガスを主成分とするガスを用い、 $20 \sim 150$ mTorrの圧力でエッチングする。

【0028】

本実施の形態では、ビアホール106の埋込材117に、繰り返し単位が式(1)で表される重合体を用いているため、上部絶縁膜102である $SiOC$ をエッチングする条件において、この埋込材117から得られた埋込体107は、上部絶縁膜102以上のエッチングレートを有しており上部絶縁膜102と同じか、それよりも速く膜減りが起こる。そのため、形成された凹溝110において、埋込体107が上部絶縁膜102から突出することがなく、また、埋込体107の突出部がないので、プラズマによる分解物や反応生成物のデポジションも形成されない。そして、デポジションの形成がないので、上部絶縁膜102の下方へのエッチングが阻害されることなく良好な凹溝110が形成できる。

【0029】

次に、残っているレジスト配線パターン109と反射防止膜108と埋込体107とを O_2 プラズマアッシングとアミン系の有機剥離液を用いて除去し、清浄化し、上部絶縁膜102に、ビアホール106と上部配線溝111とを形成する(i)。

【0030】

次に、 CHF_3 と O_2 と不活性ガスの Ar とを混合したエッチングガスを用い、上部絶縁膜102をマスクとしてビアホール106の底部に位置するストッパ

膜 1 0 3 をプラズマエッチングし、ビアホール 1 0 6 の底部に下部金属配線 1 0 5 を露出させる (j)。

次に、上部絶縁膜 1 0 2 と下部金属配線 1 0 5 との露出している表面をアミン系の有機剥離液により清浄化してから、ビアホール 1 0 6 と上部配線溝 1 1 1 とに、銅膜をスパッタリングにより成膜した後、メッキにより銅を厚付けして、銅による第 2 の導体層 1 1 2 を充填する。なお、必要に応じて銅の拡散防止膜として窒化タンタルなどを銅スパッタ成膜の前に成膜することも可能である。

この充填された銅による第 2 の導体層 1 1 2 が、上部金属配線 1 1 3 と層間導通層 1 1 4 となり、半導体集積回路 1 1 5 が完成する (k)。

【 0 0 3 1 】

本実施の形態における半導体集積回路の製造方法では、ビアホール 1 0 6 の埋込材 1 1 7 に繰り返し単位が式 (1) で表される重合体を用いているので、プラズマエッチングにより、上部絶縁膜 1 0 2 と前記埋込材 1 1 7 から得られた埋込体 1 0 7 とを同時にエッチングしても、埋込体 1 0 7 が上部絶縁膜 1 0 2 から突出することがなく、化学的に安定で分解されにくいデポジションの形成がない。そのため、ビアホール 1 0 6 内の埋込体 1 0 7 を除去した後に、ビアホール 1 0 6 開口の周囲にデポジションが残存するという不良は発生せず、この化学的に安定で分解しにくいデポジションを除去するという、余分で半導体集積回路の配線に損傷を与える可能性がある工程が不要となる。また、上部配線溝 1 1 1 に銅による第 2 の導体層 1 1 2 を充填したとき、良好な上部金属配線 1 1 3 を形成できるので、上部金属配線 1 1 3 の形成不良による断線が防止でき、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

【 0 0 3 2 】

本実施の形態では、ビアホール 1 0 6 に埋込材 1 1 7 を充填し上部絶縁膜 1 0 2 を平坦化した時に形成される埋込体の膜上に、反射防止膜 1 0 8 を形成しているが、この反射防止膜 1 0 8 設けず、埋込体の膜上に直接レジスト配線パターン 1 0 9 を形成して、このレジスト配線パターン 1 0 9 をマスクとして、上部絶縁膜 1 0 2 と埋込体 1 0 7 とを同時にエッチングしても、同様の効果があり、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

【 0 0 3 3 】

実施の形態 2.

図 2 は、この発明の実施の形態 2 における、埋込材を用いたビアファーストタイプのデュアルダマシン法による半導体集積回路の製造工程を説明する断面模式図である。

図 2 において、まず、半導体基板 2 0 0 に絶縁膜 2 0 2 を形成し (a)、この絶縁膜 2 0 2 上に、レジストホールパターン 2 0 1 を形成する (b)。

次に、絶縁膜 2 0 2 にビアホール 2 0 6 を形成し (c)、レジストパターン 2 0 1 を除去する (d)。

次に、ビアホール 2 0 6 に埋込材 2 1 7 を充填する (e)。ここで用いる埋込材 2 1 7 は実施の形態 1 で用いたのと同様のものである。

【 0 0 3 4 】

次に、平坦化された絶縁膜 2 0 2 上にある埋込材 2 1 7 を固化して得られた埋込体の膜上に、レジスト配線パターン 2 0 9 を形成し (f)、このレジスト配線パターン 2 0 9 をエッチングマスクとして、絶縁膜 2 0 2 と埋込体 2 0 7 とをプラズマエッチングし、絶縁膜 2 0 2 の上層部に凹溝 2 1 0 を形成する (g)。

次に、残っているレジスト配線パターン 2 0 9 と埋込体 2 0 7 とを除去し、清浄化し、絶縁膜 2 0 2 に、ビアホール 2 0 6 と配線溝 2 1 1 とを形成する (h)。

次に、ビアホール 2 0 6 と配線溝 2 1 1 とに、銅の導体層 2 1 2 を充填し、この充填された銅の導体層 2 1 2 が、金属配線 2 1 3 と層間導通層 2 1 4 となり、半導体集積回路 2 1 5 が完成する (i)。

【 0 0 3 5 】

本実施の形態の各工程に用いる材料と方法は実施の形態 1 と同様であり、実施の形態 1 と同様な効果が得られ、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

【 0 0 3 6 】

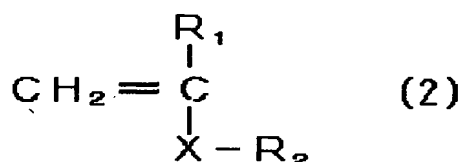
実施の形態 3.

本実施の形態では、埋込材 1 1 7 として、下記の式 (2) で表される第 1 のモ

ノマーと、第1のモノマーと共重合反応する不飽和基と得られた共重合体を架橋する官能基とを有する不飽和化合物の第2のモノマーとの共重合体からなるものを用いた以外、実施の形態1と同様である。

【0037】

【化7】



【0038】

(式中、 R_1 は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはメチル基、 R_2 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基または水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子のうちの少なくとも一つの原子で置換された炭素数1～4のアルキル基、Xは $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 基または $-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$ 基である。)

【0039】

特に、本実施の形態では、第2のモノマーとして、不飽和基を2つ以上有する不飽和化合物のモノマーを用いる。

不飽和基を2つ以上有する不飽和化合物のモノマーとしては、不飽和基を有するカルボン酸化合物または不飽和基を有するスルホン酸化合物と、不飽和基を有するアルコールとを、縮合して得られるエステル化合物が挙げられる。

不飽和基を有するカルボン酸化合物または不飽和基を有するスルホン酸化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、 α -フロロアクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 α -ブロモアクリル酸、ビニルスルホン酸が挙げられ、不飽和基を有するアルコールの具体例としては、ビニルアルコール、アリルアルコール、イソプロペニルアルコール、プロパギルアルコール、1,1-ジメチル-2-プロペニルアルコール、1,1-ジメチル-2-プロピニルアルコールが挙げられる。

【0040】

前記共重合体は、熱または光的作用により、前記第1のモノマーの二重結合と前記第2のモノマーの不飽和結合とに、重合反応を起こさせて合成する。この時

、前記第2のモノマーである不飽和基を2つ以上有する不飽和化合物の少なくとも一つの不飽和基を共重合体中に残すようにする。

【0041】

前記共重合体は、共重合体中における第1のモノマーから得られる構造の組成割合 X_1 と前記不飽和化合物の第2のモノマーから得られる構造の組成割合 X_2 との比 X_1/X_2 が、 $98/2 \sim 70/30$ の範囲が好ましい。

【0042】

本実施の形態では、埋込材に用いた共重合体中に、第1のモノマーから得られる構造が組成割合で70%以上含有されているので、図1に示すデュアルダマシン法による半導体集積回路の製造における上部絶縁膜102のエッチングにおいて、前記埋込材から得られる埋込体107は、上部絶縁膜102と同じか、それよりも速く膜減りが起こり、形成された凹溝110において、埋込体107が上部絶縁膜102から突出することがなく、また、凹溝110にプラズマによる分解物や反応生成物のデポジションも形成されない。そして、デポジションの形成がないので、上部絶縁膜102の下方へのエッチングが阻害されることなく良好な凹溝110が形成できる。

【0043】

図1に示す半導体集積回路の製造方法の(f)工程において、反射防止膜108を塗布し、熱処理して成膜する時、特に、反射防止効果を向上させるため180℃以上の温度で熱処理をすると、反射防止膜108と埋込体107の一部とのミキシングがおきる場合がある。しかし、本実施の形態では、埋込材117に用いた共重合体中に、不飽和基を2つ以上有する不飽和化合物である第2のモノマーから得られる構造が組成割合で2%以上含有し、不飽和基が残っているので、埋込材117をビアホール106に充填し、熱処理をした時に埋込材117中で架橋反応がおこる。

すなわち本実施の形態では、埋込体107が架橋しているので、塗布した反射防止膜108を180℃以上の温度で熱処理しても、反射防止膜108と埋込体107とのミキシングが防止でき、反射防止膜に埋込体107がミキシングされることによる、レジスト配線パターン109の寸法精度の低下を防止できる。

【0044】

そして、本実施の形態の埋込材を用いた半導体集積回路の製造方法でも、良好な上部配線溝111を形成でき、上部金属配線113の形成不良による断線が防止され、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

【0045】

実施の形態4.

本実施の形態では、埋込材117として、第2のモノマが不飽和基とエポキシ基とを有する不飽和化合物のモノマーである共重合体を用いた以外、実施の形態3と同様である。

不飽和基とエポキシ基とを有する不飽和化合物のモノマーの具体例として、アクリル酸、メタクリル酸、 α -ハロアクリル酸のうちのいずれかのアクリル酸とグリシジルアルコールとのエステルが挙げられる。

【0046】

本実施の形態においても、共重合体に、第1のモノマーから得られる構造が組成割合で70%以上含有されることになるので、デュアルダマシン法による半導体集積回路の製造における上部絶縁膜102のエッチングにおいて、形成された凹溝110で、埋込体107が上部絶縁膜102から突出することがなく、また、凹溝110にプラズマによる分解物や反応生成物のデポジションも形成されることがない。そのため、上部絶縁膜102の下方へのエッチングが阻害されることがなく良好な凹溝110が形成できる。

【0047】

また、本実施の形態では、埋込材117に用いた共重合体中に、不飽和基とエポキシ基とを有する不飽和化合物である第2のモノマーから得られる構造が組成割合で2%以上含有し、エポキシ基を有するので、埋込材117をビアホール106に充填し、熱処理をした時に埋込材117に架橋反応がおこる。

すなわち、埋込体107が架橋しているので、反射防止膜108を180℃以上の温度で熱処理しても、反射防止膜108と埋込体107とのミキシングが防止でき、反射防止膜108に埋込体107がミキシングされることによる、レジスト配線パターン109の寸法精度の低下を防止できる。

【 0 0 4 8 】

そして、本実施の形態の埋込材を用いた半導体集積回路の製造方法でも、良好な上部配線溝 1 1 1 を形成でき、上部金属配線 1 1 3 の形成不良による断線が防止され、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

【 0 0 4 9 】

実施の形態 5.

本実施の形態では、埋込材として、実施の形態 3 で用いた共重合体と不飽和基を 2 つ以上含有する不飽和化合物のモノマーとの混合物を用いた以外、実施の形態 3 と同様である。

本実施の形態における、不飽和基を 2 つ以上含有する不飽和化合物のモノマーとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、メルカプトエタノール、エチレンジチオール、チオジエタノール等の多官能アルコールや多官能チオールのうちのいずれかの化合物と、アクリル酸、メタクリル酸、 α -フッロアクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 α -ブロモアクリル酸、ビニルスルホン酸のうちのいずれかの不飽和基を有する有機酸との反応で得られるエステル化合物が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

本実施の形態では、埋込材として、前記共重合体と前記不飽和基を 2 つ以上含有する不飽和化合物のモノマーとの混合物に、さらに不飽和基の反応を促進する触媒を添加しても良い。

この触媒の具体例としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物、2,2'-アゾビス (N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド) 等のアゾアミド化合物、アゾジ-tert-オクタン等のアルキルアゾ化合物、ベンジルパーオキシド等のパーオキシド化合物等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

本実施の形態において、埋込材中における前記不飽和基を 2 つ以上含有する不飽和化合物の含有率は 2 5 重量%以下が好ましい。2 5 重量%より多いと、埋込体 1 0 7 のエッチング速度が上部絶縁膜 1 0 2 のエッチング速度より遅くなる。

【 0 0 5 2 】

本実施の形態では、共重合体が実施の形態 3 と同様であるので、上部絶縁膜 1 0 2 のエッチングにおいて良好な凹溝 1 1 0 を形成でき、反射防止膜 1 0 8 と埋込体 1 0 7 とのミキシングを防止しレジスト配線パターン 1 0 9 の寸法精度の低下を防止できるという実施の形態 3 と同様な効果が得られる。

【 0 0 5 3 】

また、本実施の形態では、埋込材 1 1 7 に不飽和基を 2 つ以上含有する不飽和化合物のモノマーが混合されており、埋込材 1 1 7 の流動性が向上しているので、埋込材 1 1 7 をアスペクト比が 4 以上または孔径が 0. 1 5 μm 以下のビアホール 1 0 6 に充填する場合でも、充填不良によるボイドの発生が起こらない。しかも、埋込材中に混合されたモノマーは不飽和基を 2 つ以上含有しており、ビアホール 1 0 6 に充填後の熱処理により、架橋反応が起こり分子量が無限大化するとともに、共重合体とも反応し共重合体を架橋するので、反射防止膜 1 0 8 に埋込体 1 0 7 がミキシングされるのが防止される。

【 0 0 5 4 】

そして、本実施の形態の埋込材を用いた半導体集積回路の製造方法でも、良好な上部配線溝 1 1 1 を形成でき、上部金属配線 1 1 3 の形成不良による断線が防止され、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

【 0 0 5 5 】

実施の形態 6.

本実施の形態では、埋込材として、実施の形態 4 で用いた共重合体とエポキシ基を 2 つ以上含有するエポキシ化合物との混合物を用いた以外、実施の形態 4 と同様である。

本実施の形態における、前記エポキシ基を 2 つ以上含有するエポキシ化合物の具体例としては、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、トリスフェノールトリグリシジルエーテルが挙げられる。

【 0 0 5 6 】

本実施の形態において、埋込材中における前記エポキシ基を 2 つ以上含有するエポキシ化合物の含有率は 2 5 重量% 以下が好ましい。2 5 重量% より多いと、

埋込体107のエッチング速度が上部絶縁膜102のエッチング速度より遅くなる。

【0057】

本実施の形態では、共重合体が実施の形態4と同様であるので、上部絶縁膜102のエッチングにおいて良好な凹溝110を形成でき、反射防止膜108と埋込体107とのミキシングを防止しレジスト配線パターン109の寸法精度の低下を防止できるという実施の形態4と同様な効果が得られる。

【0058】

また、本実施の形態では、埋込材117に前記エポキシ基を2つ以上含有するエポキシ化合物が混合されており、前記エポキシ基を2つ以上含有するエポキシ化合物が、平均の繰返し数2以下のオリゴマーであるので、埋込材117の流動性が向上し、埋込材117をアスペクト比が4以上または孔径が0.15 μ m以下のビアホール106に充填する場合でも、充填不良によるボイドの発生が起こらない。しかも、埋込材中に混合されたモノマーはエポキシ基を2つ以上含有しており、ビアホール106に充填後の熱処理により、架橋反応が起こり分子量が無限大化するとともに、共重合体とも反応し共重合体を架橋するので、反射防止膜108に埋込体107がミキシングされるのが防止される。

【0059】

そして、本実施の形態の埋込材を用いた半導体集積回路の製造方法でも、良好な上部配線溝111を形成でき、上部金属配線113の形成不良による断線が防止され、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

【0060】

実施の形態7.

本実施の形態は、埋込材に、第1のモノマーと、ヒドロキシル基、カルボキシル基、無水ジカルボン酸基のうちのいずれかの官能基を有する不飽和化合物である第2のモノマーとの共重合体に、メトキシメチル基を2つ以上含むメラミン化合物、メトキシメチル基を2つ以上含む尿素化合物、エポキシ基を2つ以上含むエポキシ化合物のうちのいずれかの化合物を混合した混合物からなる埋込材を用いた以外、実施の形態3と同様である。

【 0 0 6 1 】

本実施の形態において、ヒドロキシ基、カルボキシ基、無水ジカルボン酸基のうちのいずれかの官能基を有する不飽和化合物のモノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、 α -ハロアクリル酸のうちのいずれかのアクリル酸と、エチレングリコールまたはプロピレングリコールとのエステル、マレイン酸、N-ヒドロキシマレイミド等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

本実施の形態において、メトキシメチル基を2つ以上含むメラミン化合物の具体例としてはヘキサキスメトキシメチルメラミンが挙げられ、メトキシメチル基を2つ以上含む尿素化合物の具体例としてはビスメトキシメチルエチレン尿素が挙げられる。また、エポキシ基を2つ以上含むエポキシ化合物の具体例としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、トリスフェノールトリグリシジルエーテルが挙げられる。

【 0 0 6 3 】

本実施の形態において、前記共重合体と混合する化合物は、埋込材中での含有率として25重量%以下が好ましい。25重量%より多いと、埋込体107のエッチング速度が上部絶縁膜102のエッチング速度より遅くなる。

【 0 0 6 4 】

本実施の形態では、埋込材に用いた共重合体中に、第1のモノマーから得られる構造が組成割合で70%以上含有されることになるので、上部絶縁膜102のエッチングにおいて、良好な凹溝110が形成できる。

【 0 0 6 5 】

また、本実施の形態では、埋込材117に、メトキシメチル基を2つ以上含むメラミン化合物、メトキシメチル基を2つ以上含む尿素化合物、エポキシ基を2つ以上含むエポキシ化合物のうちのいずれかの化合物が混合されており、埋込材117の流動性が向上しているので、埋込材117をアスペクト比が4以上または孔径が0.15 μm 以下のビアホール106に充填する場合でも、充填不良によるボイドの発生が起こらない。

また、共重合体中に、本実施の形態で用いた第2のモノマーから得られる構造

が組成割合で2%以上含有しているので、共重合体中に、ヒドロキシル基、カルボキシル基、無水ジカルボン酸基のうちのいずれかの官能基が有り、埋込材117をビアホール106に充填し熱処理した時に、この官能基が、前記メトキシメチル基を2つ以上含むメラミン化合物、メトキシメチル基を2つ以上含む尿素化合物、エポキシ基を2つ以上含むエポキシ化合物のうちのいずれかの化合物と反応し、埋込材117が架橋される。

【0066】

すなわち本実施の形態では、埋込体が架橋しているので、塗布した反射防止膜108を180℃以上の温度で熱処理しても、反射防止膜108と埋込体107とのミキシングが防止でき、反射防止膜108に埋込体107がミキシングされることによる、レジスト配線パターン109の寸法精度の低下を防止できる。

【0067】

そして、本実施の形態の埋込材を用いた半導体集積回路の製造方法では、良好な上部配線溝111を形成でき、上部金属配線113の形成不良による断線が防止され、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

【0068】

【実施例】

次に、実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

【0069】

実施例1.

シリコンウェハ上に、絶縁膜に用いられるSiOC、SiO₂またはSiOFを、CVD法により厚さ1000nmで成膜する。また、シリコンウェハ上に、絶縁膜に用いられるスピノングラスのSiLKをスピノコート法により厚さ1000nmで成膜する。

このようにして成膜された各絶縁膜を、C₄F₈/O₂/Ar=8/20/400sccmの混合エッチングガスを用い、高周波パワー=600W、圧力=30mTorrの条件でプラズマエッチングを行い、エッチングレートを測定し、結果を表1に示す。

【0070】

次に、繰り返し単位が式（１）で表され、繰り返し単位の繰り返し数（ n ）が 50 であり、各基、すなわち、 X が $-C(=O)O-$ 、 R_1 が CH_3 、 R_2 が CH_3 である重合体を、溶剤に溶かし 7% 溶液とする。この埋込材溶液をシリコンウェハ上にスピコート法で塗布しベークして、埋込体を厚さ 1000 nm で成膜する。

このようにして成膜された埋込体の膜を、前記絶縁膜と同じエッチング条件でプラズマエッチングを行い、エッチングレートを測定し、結果を表 2 に示す。

【0071】

実施例 2 ～ 15.

埋込材として、 X 、 R_1 、 R_2 の各基が表 2 の実施例 2 ～ 15 に示されるものである以外は実施例 1 と同じ n と分子構造との重合体を用い、実施例 1 と同様にして埋込体を成膜し、この埋込体の膜を前記絶縁膜と同じエッチング条件でプラズマエッチングを行い、エッチングレートを測定し、結果を表 2 に示す。

【0072】

比較例 1 ～ 6.

表 3 に示す従来の埋込材である、ポリメチルメタクリレート（PMMA）樹脂、反射防止膜（DUV：日産化学社製と AZ K r F - 1 6：クラリアントジャパン社製）、K r F レジスト（P E K - 1 1 2：J S R 社製）、ノボラック樹脂、メトキシメチル化ベンゾグアナミンのそれぞれをスピコート法により、シリコンウェハ上に厚さ 1000 nm で成膜し、この膜を前記絶縁膜と同じエッチング条件でプラズマエッチングを行い、エッチングレートを測定し、結果を表 3 に示す。

【0073】

【表 1】

絶縁膜	エッチングレート (nm/min)
SiOC	205
SiO ₂	134
SiOF	148
SiLK(Dow-Chemical 社)	210

【 0 0 7 4 】

【表 2】

	用いた埋込材の基			エッチングレート (nm/min)
	X	R ₁	R ₂	
実施例 1	C(=O)O	Cl	CH ₃	213
実施例 2	C(=O)O	Cl	C ₂ H ₅	211
実施例 3	C(=O)O	Cl	CH ₂ CF ₃	253
実施例 4	C(=O)O	Cl	CH ₂ CCl ₃	342
実施例 5	C(=O)O	Cl	CH ₂ CBr ₃	357
実施例 6	C(=O)O	Cl	C ₄ F ₉	274
実施例 7	C(=O)O	Cl	CH ₂ CF ₂ CF ₃	285
実施例 8	C(=O)O	F	CH ₂ CCl ₃	282
実施例 9	C(=O)O	Br	CH ₂ CCl ₃	354
実施例 10	C(=O)O	CH ₃	CH ₂ CCl ₃	236
実施例 11	S(=O) ₂ O	H	CH ₃	216
実施例 12	S(=O) ₂ O	H	C ₂ H ₅	212
実施例 13	S(=O) ₂ O	H	CH ₂ CF ₃	262
実施例 14	S(=O) ₂ O	H	CH ₂ CCl ₃	330
実施例 15	S(=O) ₂ O	H	CH ₂ CBr ₃	354

【 0 0 7 5 】

【表 3】

	従来の埋込材	エッチングレート (nm/min)
比較例 1	PMMA 樹脂	125
比較例 2	DUV (日産化学)	115
比較例 3	AZ KrF-16 (クリアント)	102
比較例 4	KrF レジスト (PEK-112)	89
比較例 5	ノボラック樹脂 (i 線レジスト)	65
比較例 6	メトキシメチル化ベンゾグアナミン	115

【 0 0 7 6 】

表 1 と表 2 と表 3 との比較より、本発明の埋込材から得られた埋込体のエッチングレートはデュアルダマシン法に用いる絶縁膜のエッチングレート以上であり、従来の埋込材から得られた埋込体のエッチングレートは前記絶縁膜のエッチングレートより小さいことが確認された。

すなわち、本発明の埋込材から得られた埋込体は絶縁膜と同時にエッチングしても、埋込体が絶縁膜から突出することがないとの効果がある。

【0077】

実施例 16～30.

実施例 1～15 で用いた埋込材と前記各絶縁膜とを、実施例 1～15 と同様にシリコンウェハ上に厚さ 1000nm で成膜する。これらの埋込材から得られた埋込体の膜を $\text{CHF}_3 / \text{CF}_4 / \text{O}_2 / \text{Ar} = 50 / 25 / 15 / 300 \text{ sccm}$ の混合エッチングガスを用い、高周波パワー = 400W、圧力 = 45mTorr でプラズマエッチングを行い、エッチングレートを測定し、絶縁膜についての結果は表 4 に示し、実施例 16～30 の埋込体についての結果は表 5 に示す。

【0078】

比較例 7～12.

比較例 1～6 で用いた従来の埋込材を、比較例 1～6 と同様にシリコンウェハ上に厚さ 1000nm で成膜する。この形成された埋込体の膜を $\text{CHF}_3 / \text{CF}_4 / \text{O}_2 / \text{Ar} = 50 / 25 / 15 / 300 \text{ sccm}$ の混合エッチングガスを用い、パワー = 400W、圧力 = 45mTorr でプラズマエッチングを行い、エッチングレートを測定し、その結果は表 6 に示す。

【0079】

【表 4】

絶縁膜	エッチングレート (nm/min)
SiOC	340
SiO ₂	218
SiOF	251
SilK(Dow-Chemical 社)	345

【0080】

【表 5】

	用いた埋込材の基			エッチングレート (nm/min)
	X	R ₁	R ₂	
実施例 16	C(=O)O	Cl	CH ₃	355
実施例 17	C(=O)O	Cl	C ₂ H ₅	348
実施例 18	C(=O)O	Cl	CH ₂ CF ₃	422
実施例 19	C(=O)O	Cl	CH ₂ CCl ₃	570
実施例 20	C(=O)O	Cl	CH ₂ CBr ₃	595
実施例 21	C(=O)O	Cl	C ₄ F ₉	450
実施例 22	C(=O)O	Cl	CH ₂ CF ₂ CF ₃	460
実施例 23	C(=O)O	F	CH ₂ CCl ₃	480
実施例 24	C(=O)O	Br	CH ₂ CCl ₃	580
実施例 25	C(=O)O	CH ₃	CH ₂ CCl ₃	400
実施例 26	S(=O) ₂ O	H	CH ₃	360
実施例 27	S(=O) ₂ O	H	C ₂ H ₅	350
実施例 28	S(=O) ₂ O	H	CH ₂ CF ₃	438
実施例 29	S(=O) ₂ O	H	CH ₂ CCl ₃	550
実施例 30	S(=O) ₂ O	H	CH ₂ CBr ₃	590

【 0 0 8 1 】

【表 6】

	従来の埋込材	エッチングレート (nm/min)
比較例 7	PMMA 樹脂	174
比較例 8	DUV (日産化学)	142
比較例 9	AZ KrF-16 (クラリアント)	140
比較例 10	KrF レジスト (PEK-112)	138
比較例 11	ノボラック樹脂 (i 線レジスト)	105
比較例 12	メトキシメチル化ベンゾグアナミン	142

【 0 0 8 2 】

表 4 と表 5 と表 6 との比較より、本発明の埋込材から得られた埋込体のエッチングレートはデュアルダマシン法に用いる絶縁膜のエッチングレート以上であり、従来の埋込材から得られた埋込体のエッチングレートは前記絶縁膜のエッチングレートより小さいことが確認された。

すなわち、本発明の埋込材から得られた埋込体は絶縁膜と同時にエッチングしても、埋込体が絶縁膜から突出することがないとの効果がある。

【 0 0 8 3 】

実施例 3 1 .

本発明の埋込材を用いてデュアルダマシン法による半導体集積回路を作製し、エッチング後のデポジションの発生を確認する。

図 1 を用いて、本実施例における半導体集積回路の作製プロセスを説明する。

まず、厚さ 8 0 0 nm の Si O C の下部絶縁膜 1 0 4 を C V D (Chemical Vapor Deposition) 法により半導体基板 1 0 0 上に形成し、一般的な写真製版プロセスとスパッタによる銅シード層形成の後、銅メッキプロセスにより第 1 の導体層を形成し、さらに C M P (Chemical Mechanical Polishing) 法により平坦化することで、下部絶縁膜 1 0 4 に銅からなる下部金属配線 1 0 5 を埋め込んだ構造を作製する。さらに、Si N のエッチングストップ膜 1 0 3 を厚さ 6 0 nm でスパッタにより形成する。さらに、上部絶縁膜 1 0 2 を C V D 法で成膜し、C M P 法で平坦化し、厚さ 1 0 0 0 nm とする (a) 。

【 0 0 8 4 】

次に、通常の写真製版プロセスを用いてレジストパターンを形成し (b) 、エッチングによりビアホール 1 0 6 を形成し (c) 、さらに、不要なレジストパターンを除去する (d) 。

次に、本発明の埋込材である実施例 1 に示す重合体の 7 % 溶液を、スピスコート法で塗布し、ビアホール 1 0 6 に埋込材 1 1 7 を充填し、上部絶縁膜 1 0 2 を平坦化する (e) 。

【 0 0 8 5 】

次に、充填した埋込材 1 1 7 を、1 5 0 °C で 6 0 秒間のプリバークと 2 2 0 °C で 6 0 秒間のバークとにより固化して、埋込体 1 0 7 を形成する。この形成された埋込体 1 0 7 上に、有機反射防止膜材 (A Z - A r F : クラリアントジャパン社製) をスピスコートにより塗布、1 0 0 °C で 6 0 秒間の加熱処理により、反射防止膜 1 0 8 を形成する (f) 。さらに、A r F - エキシマ用レジスト材 (東京応化社製) を塗布し、常法の写真製版プロセスで処理することにより、レジスト配線パターン 1 0 9 を形成する (g) 。

次に、 $C_4F_8/O_2/Ar = 8/20/400$ sccm のエッチングガスを用い

、高周波パワー＝600W、圧力＝30mTorrの条件で、上部絶縁膜102と埋込体107とを同時にプラズマエッチングし、深さ600nmの凹状の溝110を形成する（h）。

【0086】

次に、レジスト配線パターン109と反射防止膜108とビアホール底部に残った埋込体107とを O_2 プラズマアッシングとアミン系の有機溶媒で除去し、SiNのエッチングストッパ膜103を露出させる（i）。この段階でビアホール106部を観察し、エッチングによるデポジションの発生の有無を観察する。本実施例では、デポジションが発生しておらず、本発明の埋込材はデュアルダマシン法により半導体集積回路を製造する場合のエッチング工程において、デポジションの発生を解消するために特に有効である。

【0087】

次に、エッチングストッパ膜を除去し（j）、さらに銅スパッタと銅メッキによりビアホール106と配線溝111とに銅を析出させ、さらにCMP法により平坦化し、上部金属配線113と層間導通層114とを形成し、半導体集積回路115を製造する（k）。

本実施例の半導体集積回路の製造方法では、ビアホール開口部にデポジションの発生がないので、上部金属配線の形成不良が発生せず断線を防止でき、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

【0088】

実施例32～45。

実施例31で用いた埋込材に替えて、実施例2～15に示す重合体の埋込材を用いたほかは、実施例31と同様にして半導体集積回路を形成する。そして、（i）工程後に、ビアホール106部にエッチングによるデポジションの発生の有無を観察する。実施例32～45の全てにおいて、デポジションが発生しておらず、本発明の埋込材がデュアルダマシン法により半導体集積回路を製造する場合のエッチング工程において、デポジションの発生を解消するために特に有効である。

そして、実施例32～45の半導体集積回路の製造方法では、ビアホール開口

部にデポジションの発生がないので、上部金属配線の形成不良が発生せず断線を防止でき、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

【 0 0 8 9 】

比較例 1 3 ～ 1 8 .

実施例 3 1 で用いた埋込材に替えて、比較例 1 ～ 6 に示す従来の埋込材を用いたほかは、実施例 3 1 と同様にして半導体集積回路を形成する。そして、(i) 工程後に、ビアホール 1 0 6 部にエッチングによるデポジションの発生の有無を観察する。比較例 1 3 ～ 1 8 の全てに、デポジションの発生が認められ、このようにして製造された半導体集積回路は、上部金属配線の形成不良が発生し、信頼性に優れたものとならない。

【 0 0 9 0 】

実施例 4 6 .

実施例 3 1 の (i) 工程におけるプラズマエッチングにおいて、 $\text{CHF}_3 / \text{CF}_4 / \text{O}_2 / \text{Ar} = 50 / 25 / 15 / 300 \text{ sccm}$ の混合エッチングガスを用い、高周波パワー = 4 0 0 W、圧力 = 4 5 mTorr でプラズマエッチングを行った以外実施例 3 1 と同様にして半導体集積回路を形成する。そして、(i) 工程後に、ビアホール 1 0 6 部にエッチングによるデポジションの発生の有無を観察する。本実施例では、デポジションが発生しておらず、本発明の埋込材がデュアルダマシン法により半導体集積回路を製造する場合のエッチング工程において、デポジションの発生を解消するために特に有効である。

そして、本実施例の半導体集積回路の製造方法では、ビアホール開口部にデポジションの発生がないので、上部金属配線の形成不良が発生せず断線を防止でき、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

【 0 0 9 1 】

実施例 4 7 ～ 6 0 .

実施例 4 6 で用いた埋込材に替えて、実施例 2 ～ 1 5 に示す重合体の埋込材を用いたほかは、実施例 4 6 と同様にして半導体集積回路を形成する。そして、(i) 工程後に、ビアホール 1 0 6 部にエッチングによるデポジションの発生の有無を観察する。実施例 4 7 ～ 6 0 では、デポジションが発生しておらず、本発明

の埋込材がデュアルダマシン法により半導体集積回路を製造する場合のエッチング工程において、デポジションの発生を解消するために特に有効である。

そして、実施例 4 7 ～ 6 0 の半導体集積回路の製造方法では、ビアホール開口部にデポジションの発生がないので、上部金属配線の形成不良が発生せず断線を防止でき、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

【 0 0 9 2 】

比較例 1 9 ～ 2 4 .

実施例 4 6 で用いた埋込材に替えて、比較例 1 ～ 6 に示す従来の埋込材を用いたほかは、実施例 4 6 と同様にして半導体集積回路を形成する。そして、(i) 工程後に、ビアホール 1 0 6 部にエッチングによるデポジションの発生の有無を観察する。比較例 1 9 ～ 2 4 の全てに、デポジションの発生が認められ、このようにして製造された半導体集積回路は、上部金属配線の形成不良が発生し、信頼性に優れたものとならない。

【 0 0 9 3 】

実施例 6 1 .

第 1 のモノマーとして、X が $-C(=O)O-$ 、 R_1 が C_1 、 R_2 が $CH_2CC_1_3$ で、前記の式 (2) で表されモノマーを用い、第 2 のモノマーとして α -クロロアクリル酸アリルエステルを用い、この両モノマーを混合して、150℃で 10 時間の攪拌により熱重合し、組成比で $X_1/X_2 = 80/20$ の共重合体 1 を得る。表 7 に、共重合体 1 に用いた各モノマーと共重合体中の各モノマーから得られる構造の組成比とを示す。

【 0 0 9 4 】

この共重合体 1 を用い、実施例 1 と同様にして埋込材を調製し、この埋込材をシリコンウェハ上に塗布し、150℃で 60 秒間のプリバークと 220℃で 60 秒間のバークにより厚さ 1000 nm の埋込体を成膜し、エッチングレート測定用の試験体 A を作製する。この試験体 A の埋込体膜を実施例 1 と同様な条件でプラズマエッチングを行い、エッチングレートを測定し、溶剤以外の埋込材の配合とともに表 8 に示した。

また、前記シリコンウェハに成膜された埋込体上に、有機反射防止膜材 (Ar

F-1 C 1 B : クラリアントジャパン社製) をスピコートにより塗布し 2 0 0 °C で 6 0 秒間の加熱処理により反射防止膜を形成し、試験体 B を作製する。

試験体 B のシリコンウェハをカットし、その断面を走査型電子顕微鏡で観察して、埋込体と反射防止膜との境界の有無よりミキシングの発生を判定し、表 8 に示した。この時、境界が消失していればミキシングが発生していると判定した。

【 0 0 9 5 】

実施例 6 2 ~ 6 5 .

表 7 に示した共重合体 2、共重合体 3、共重合体 6、共重合体 8 のいずれかを用い実施例 6 1 と同様にして埋込材を調製する。更に、この埋込材を用いて試験体 A と試験体 B とを作製し、実施例 6 1 と同様にして、埋込体のエッチングレートとミキシング発生の有無とを評価する。得られた結果を溶剤以外の埋込材の配合とともに表 8 に示した。

【 0 0 9 6 】

比較例 2 5 ~ 2 6 .

表 7 に示す、第 1 のモノマーから得られる構造が組成割合で 6 8 % の共重合体 9、あるいは α -クロロアクリル酸アリルエステルの第 2 のモノマーから得られる構造が組成割合で 1 . 5 % の共重合体 1 0 を用いた各埋込材を用い、実施例 6 1 と同様にして、試験体 A と試験体 B を調製し、埋込体のエッチングレートとミキシング発生の有無とを評価する。得られた結果を溶剤以外の埋込材の配合とともに表 8 に示した。

【 0 0 9 7 】

実施例 6 1 ~ 6 5 と比較例 2 5 ~ 2 6 との結果に示すように、前記式 (2) で表される第 1 のモノマーから得られる構造が組成割合で 9 8 ~ 7 0 % の共重合体を用いた埋込材は、この埋込材から得られる埋込体のエッチングレートが上部絶縁膜のエッチングレートより大きかった。不飽和基を 2 つ以上有する不飽和化合物モノマーまたはエポキシ基を有する不飽和化合物のモノマーである第 2 モノマーから得られる構造が組成割合で 2 % 以上である共重合体を用いた埋込材は、反射防止膜を塗布し 1 8 0 °C 以上の温度で熱処理しても、反射防止膜とミキシングが発生しない埋込体を形成できた。

【0098】

【表7】

	第1のモノマー			第2のモノマー	X_1/X_2
	X	R ₁	R ₂		
共重合体 1	C(=O)O	Cl	CH ₂ CCl ₃	α -クロロアクリル酸アリルエステル	80/20
共重合体 2	C(=O)O	Cl	CH ₂ CCl ₃	α -クロロアクリル酸アリルエステル	98/2
共重合体 3	C(=O)O	Cl	CH ₂ CCl ₃	α -クロロアクリル酸アリルエステル	70/30
共重合体 4	C(=O)O	Cl	CH ₂ CCl ₃	α -クロロアクリル酸アリルエステル	90/10
共重合体 5	C(=O)O	Cl	CH ₂ CCl ₃	α -クロロアクリル酸	80/20
共重合体 6	C(=O)O	Cl	CH ₂ CCl ₃	α -クロロアクリル酸カプリシールエステル	80/20
共重合体 7	C(=O)O	Cl	CH ₂ CF ₃	エチレングリコールモノアクリル酸エステル	80/20
共重合体 8	S(=O) ₂ O	H	CH ₂ CF ₃	α -クロロアクリル酸イソオクタノールエステル	80/20
共重合体 9	C(=O)O	Cl	CH ₂ CCl ₃	α -クロロアクリル酸アリルエステル	68/32
共重合体 10	C(=O)O	Cl	CH ₂ CCl ₃	α -クロロアクリル酸アリルエステル	98.5/1.5

 X_1/X_2 は共重合体の組成比

【0099】

【表8】

	埋込材	エッチングレート (nm/min)	ミキシング発生の有無
実施例 61	共重合体 1	248	無
実施例 62	共重合体 2	325	無
実施例 63	共重合体 3	233	無
実施例 64	共重合体 6	238	無
実施例 65	共重合体 8	245	無
比較例 25	共重合体 9	200	無
比較例 26	共重合体 10	335	有

【0100】

実施例 66～71.

表9に示す埋込材を用いたほかは、実施例61と同様にして、試験体Aと試験体Bを調製し、この埋込材から得られる埋込体についてエッチングレートとミキシング発生の有無とを評価する。得られた結果を溶剤以外の埋込材の配合とともに表9に示した。

【0101】

比較例 27.

共重合体に添加し共重合体と混合する化合物の割合が、前記混合物中において

25重量%より多い埋込材を用いたほかは、実施例61と同様にして、試験体Aと試験体Bを調製し、この埋込材から得られる埋込体についてエッチングレートとミキシング発生の有無とを評価する。得られた結果を溶剤以外の埋込材の配合とともに表9に示した。

【0102】

実施例66～71と比較例27との結果に示すように、前記式(2)で表される第1のモノマーと、不飽和基と得られた共重合体を架橋できる官能基と有する第2のモノマーとの共重合体に、前記第2のモノマーの共重合体を架橋できる官能基と反応する化合物を添加した混合物の埋込材であり、共重合体の前記第1のモノマーから得られる構造が組成割合で98～70%であり、前記添加する化合物が前記混合物中において25重量%以下の埋込材は、この埋込材から得られる埋込体のエッチングレートが上部絶縁膜のエッチングレートより大きくなり、またこの埋込材から得られる埋込体は、塗布した反射防止膜を180℃以上の温度でを熱処理しても、反射防止膜とのミキシングが発生しなかった。

【0103】

【表9】

	埋込材			エッチング レート (nm/min)	ミキシング [*] 発生 の有無
	共重合体 (Cp)	添加する 化合物 (Cm)	配合比 (Cp/Cm)		
実施例 66	共重合体 4	エチレン [*] リコールジ [*] アクリル酸エステル	75/25	251	無
実施例 67	共重合体 4	エチレン [*] リコールジ [*] アクリル酸エステル	95/5	268	無
実施例 68	共重合体 5	ジ [*] メチルメチレン 尿素	75/25	221	無
実施例 69	共重合体 6	ビスフェノール A ジ [*] ケリシジ [*] ルエーテル	75/25	212	無
実施例 70	共重合体 7	ヘキサメチルメチル メラミン	75/25	220	無
実施例 71	共重合体 8	ケリセリントリアクリル 酸エステル	75/25	229	無
比較例 27	共重合体 4	エチレン [*] リコールジ [*] アクリル酸エステル	74/26	202	無

配合比 Cp/Cm は、共重合体 Cp と添加する化合物 Cm との重量比

【0104】

実施例 7 2 ～ 8 2 .

実施例 3 1 で用いた埋込材に替えて、実施例 6 1 ～ 7 1 に示す埋込材を用い、有機反射防止膜材に A r F - 1 C 1 B (クラリアントジャパン社製) を用いスピコートによる塗布後 2 0 0 ℃ で 6 0 秒間の加熱処理により反射防止膜を形成したほかは、実施例 3 1 と同様にして半導体集積回路を形成する。そして、(i) 工程後に、ビアホール 1 0 6 部にエッチングによるデポジションの発生の有無を観察する。実施例 7 2 ～ 8 2 の全てにおいて、デポジションが発生しておらず、本発明の埋込材がデュアルダマシン法により半導体集積回路を製造する場合のエッチング工程において、デポジションの発生を解消するために有効である。また、反射防止膜の 1 8 0 ℃ 以上の熱処理においても、反射防止膜 1 0 8 と埋込体 1 0 7 とのミキシングが発生せず、精度の良いレジスト配線パターン 1 0 9 を形成できる。

そして、実施例 7 2 ～ 8 2 の半導体集積回路の製造方法では、寸法精度に優れたビアホール開口部が形成でき、このビアホール開口部にデポジションの発生がないので、上部金属配線の形成不良が発生せず断線を防止でき、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

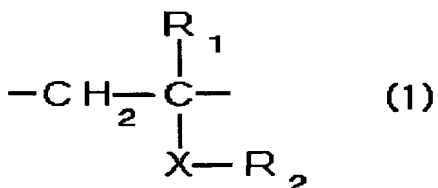
【 0 1 0 5 】

【発明の効果】

この発明に係わる埋込材は、繰り返し単位が下記の式 (1) で表される重合体からなるものであり、この埋込材を固化して得られる埋込体を絶縁膜と同時にエッチングしても、埋込体が絶縁膜から突出することがないので、埋込体突出部に形成される化学的に安定で除去しにくいデポジションの発生が防止できるという効果がある。

【 0 1 0 6 】

【化 8】



【 0 1 0 7 】

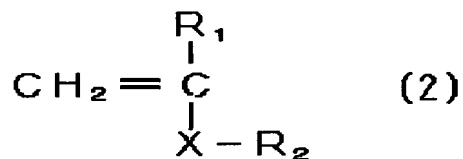
(式中、 R_1 は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはメチル基、 R_2 は水素原子、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基または水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子のうちの少なくとも一つの原子で置換された炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、 X は $-C(=O)O-$ 基または $-S(=O)_2O-$ 基である。)

【 0 1 0 8 】

また、この発明に係わる埋込材は、下記の式 (2) で表される第 1 のモノマーと、前記第 1 のモノマーと共重合する不飽和基と形成された共重合体を架橋できる官能基とを有する第 2 のモノマーとの共重合体からなるものであり、この埋込材を固化して得られる埋込体と絶縁膜とを同時にエッチングしても、埋込体が絶縁膜から突出することがないので、埋込体突出部に形成される化学的に安定で除去しにくいデポジションの発生が防止できるとともに、埋込体上に塗布した反射防止膜を 180℃ 以上の温度で熱処理しても、反射防止膜と埋込体とのミキシングが防止でき、反射防止膜に埋込体がミキシングされることによる、レジスト配線パターンの寸法精度の低下を防止できる。

【 0 1 0 9 】

【化 9】



【 0 1 1 0 】

(式中、 R_1 は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはメチル基、 R_2 は水素原子、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基または水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子のうちの少なくとも一つの原子で置換された炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、 X は $-C(=O)O-$ 基または $-S(=O)_2O-$ 基である。)

【 0 1 1 1 】

この発明に係わる半導体集積回路の製造方法は、ビアホールに充填する埋込材に、繰り返し単位が前記式 (1) で表される重合体、または、前記式 (2) で表

される第1のモノマーと、前記第1のモノマーと共重合する不飽和基と形成された共重合体を架橋できる官能基とを有する第2のモノマーとの共重合体からなる埋込材を用いるので、絶縁膜と前記埋込材を固化して得られる埋込体とを同時にエッチングしても、埋込体が絶縁膜から突出することがなく、デポジションが滞積されないので、絶縁膜の下方へのエッチングが阻害されることなく良好な凹溝が形成できる。

また、ビアホール開口の周囲にデポジションが残存するという不良は発生しないので、この化学的に安定で分解しにくいデポジションを除去するという、余分で半導体集積回路の配線に損傷を与える可能性がある工程が不要となる。さらに、配線溝に銅の導体層を充填したとき、良好な金属配線を形成できるので、金属配線の形成不良による断線が防止でき、信頼性の高い半導体集積回路を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施の形態1における、埋込材を用いたビアファーストタイプのデュアルダマシン法による半導体集積回路の製造工程を説明する断面模式図である。

【図2】 実施の形態2における、埋込材を用いたビアファーストタイプのデュアルダマシン法による半導体集積回路の製造工程を説明する断面模式図である。

【図3】 埋込体が絶縁膜から突出した状態を示す断面模式図である。

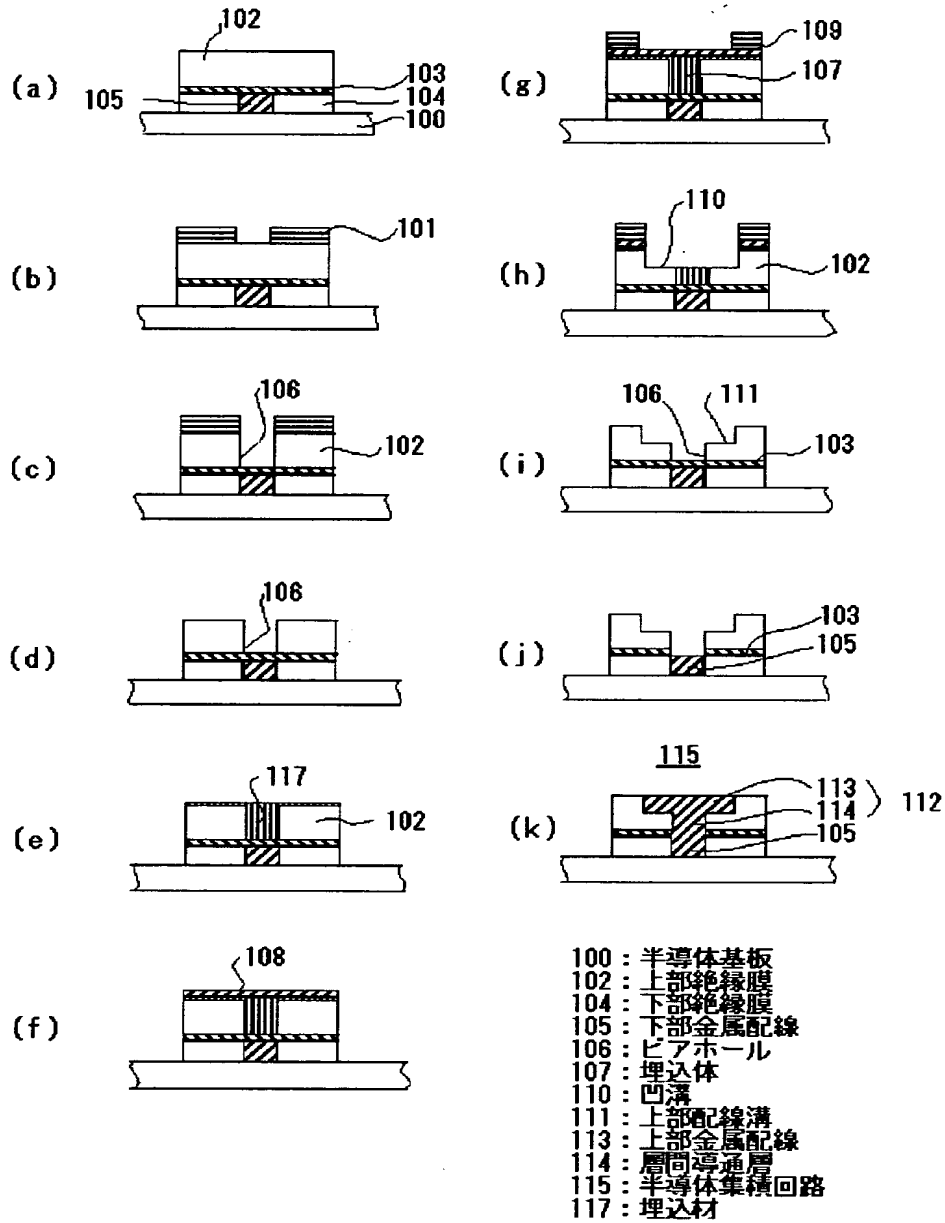
【図4】 ビアホール開口部にデポジションが残存した状態を示す断面模式図である。

【符号の説明】

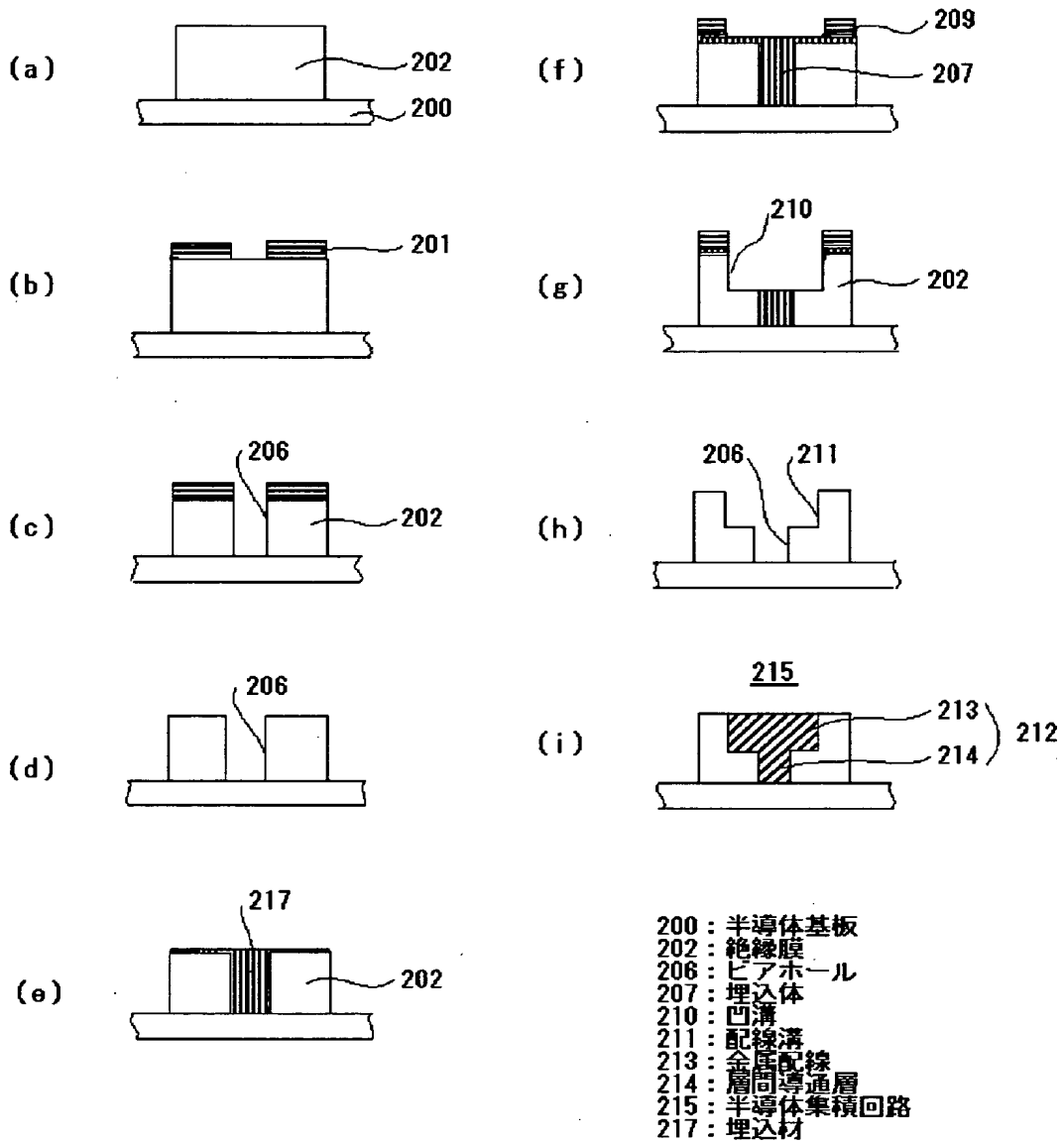
102 上部絶縁膜、104 下部絶縁膜、105 下部金属配線、106, 206, 306 ビアホール、107, 207, 307 埋込体、110, 210, 310 凹溝、111 上部配線溝、112 第2の導体層、113 上部金属配線、114, 214 層間導通層、115, 215 半導体集積回路、117, 217 埋込材、202 絶縁膜、211 配線溝、212 導体層、213 金属配線、302 上部層間膜。

【書類名】 図面

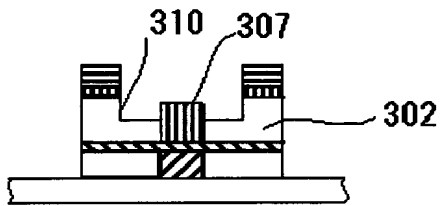
【図 1】



【図 2】

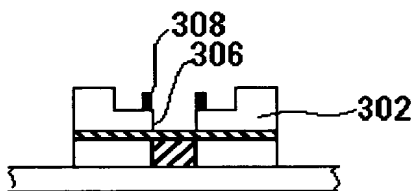


【図 3】



302 : 上部層間膜
307 : 埋込体
310 : 凹溝

【図 4】



306 : ビアホール
308 : テポジション

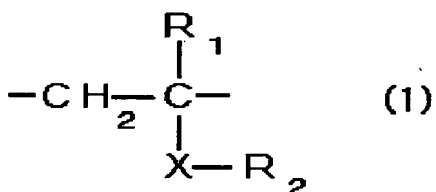
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 埋込材で埋めたビアホールを、プラズマエッチングにより前記ビアホールより幅が広い凹部を形成しても、ビアホールの開口部の周囲にデポジションを発生させず、信頼性の高い半導体集積回路を実現できる埋込材を得ること。

【解決手段】 埋込材に、繰り返し単位が下記の式（１）で表される重合体を用いる。

【化１】



（式中、 R_1 は水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはメチル基、 R_2 は水素原子、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基または水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子のうちの少なくとも一つの原子で置換された炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、 X は $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 基または $-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}-$ 基である。）

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 0 1 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

氏 名 三菱電機株式会社